

TARTU ÜLIKOOL

Loodus- ja täppisteaduste valdkond

Keemia instituut

Kolloid- ja keskkonnakeemia õppetool

Kaidi Veske

**Hapniku elektroredutseerumine sahhariididest valmistatud
siirdemetalle sisaldavatel lämmastikuga dopeeritud
süsinikmaterjalidel**

Bakalaureusetöö (6 EAP)

Keemia

Juhendajad: Ave Sarapuu, PhD

Kaido Tammeveski, PhD

Tartu 2021

INFOLEHT

Hapniku elektroredutseerumine sahhariididest valmistatud siirdemetalle sisaldavatel lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalidel

Käesolevas bakalaureusetöös uuriti sahhariididest valmistatud lämmastiku ja siirdemetallidega dopeeritud katalüsaatormaterjalidel hapniku elektrokeemilist redutseerumist aluselises keskkonnas. Aktiivseima materjali leidmiseks varieeriti metalli ning selle sisaldust ning kasutati võrdluseks lähteainetena erinevaid sahhariide. Katalüsaatormaterjale pürolüüsi 800 °C juures inertgaasi keskkonnas ning mõõtmised teostati pöörleva ketaselektroodi meetodil. Elektrokeemilistest mõõtmistest selgus, et katalüsaatormaterjalide aktiivsus oli ligilähedane plaatinakatalüsaatori aktiivsusega ning need olid hea stabiilsuse ja metanoolitaluvusega.

Märksõnad: lämmastikuga dopeerimine, siirdemetallidega dopeerimine, hapniku redutseerumine, elektrokatalüüs

CERCS: P401 Elektrokeemia

Oxygen electroreduction on nitrogen-doped transition metal containing carbon materials prepared from saccharides

In this work the electrochemical reduction of oxygen in alkaline media was studied on catalyst materials prepared from saccharides doped with nitrogen and transition metals. The catalyst materials were pyrolyzed at 800 °C in an inert gas atmosphere and the measurements were performed by the rotating disk electrode method. Electrochemical measurements showed that the activity of the catalyst materials was close to that of the platinum catalyst and had good stability and methanol tolerance.

Keywords: nitrogen doped, transition metal doped, oxygen reduction, electrocatalyst

CERCS: P401 Electrochemistry

Sisukord

SISSEJUHATUS	4
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE.....	5
1.1 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine	5
1.2 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalidel ..	6
1.4 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine lämmastiku ja siirdemetallidega dopeeritud süsinikmaterjalidel	7
1.5 Biomassist katalüsaatormaterjalide valmistamine	8
2. EKSPERIMENTAALNE TÖÖ	10
2.1 Katalüsaatormaterjalide valmistamine	10
2.2 Elektroodide valmistamine	11
2.3 Elektrokeemilised mõõtmised pöörleva ketaselektroodi meetodil	11
2.4 Materjalide pinnauuringud.....	12
3. TULEMUSED JA ARUTELU	13
3.1 Katalüsaatormaterjali struktuur ja koostis	13
3.2 Hapniku redutseerumine süsinikmaterjalidel.....	15
KOKKUVÕTE	20
SUMMARY	21
KASUTATUD KIRJANDUS	22

SISSEJUHATUS

Rahvastikukasvuga on oluliselt suurenenud ka elanikkonna energiavajadus. Oluline on leida traditsioonilistele fossiilsetele kütustele jätkusuutlikke alternatiive, mis oleksid keskkonnasõbralikumad. Alternatiiviks on kütuseelemendi kasutamine, mis muundab keemilise energia elektrienergiaks. Kütuseelementides kasutatakse kütusena enamasti vesinikku ning protsessi käigus ei teki keskkonda saastavaid kõrvalprodukte. Probleemiks on aeglaselt toimuv hapniku redutseerumisreaktsioon. Hapniku elektrokeemiline redutseerumisreaktsioon sõltub lahuse keskkonnast ja katalüsaatori omadustest ning see toimub kas kahe- või neljaelektronilise protsessina, millest viimast eelistatakse just kütuseelementides. Selleks et kütuseelemendi katoodil toimuv reaktsioon oleks piisavalt kiire, kasutatakse katalüsaatoreid [1].

Peamiselt on kasutusel plaatinal põhinevad katalüsaatormaterjalid, kuid nende puuduseks on kallis hind, vähene kättesaadavus ning ebastabiilsus [2]. Alternatiivina on hapniku redutseerumisreaktsiooni uuritud mitte-väärismetallkatalüsaatoritel. Oma suure eripinna, hea vastupidavuse ja odava hinna pärast kasutatakse üha enam katalüsaatoritena erinevaid süsinikmaterjale [3]. Süsinikmaterjali aktiivsuse suurendamiseks on neid dopeeritud lämmastiku ja siirdemetallidega [4].

Bakalaureusetöö eesmärgiks oli valmistada lämmastiku ja siirdemetallidega dopeeritud süsiniknanomaterjale, kasutades lähteainena erinevaid sahhariide, ditsüaandiamiidi ja metallisooli, ning uurida saadud materjalide elektrokatalüütilist aktiivsust hapniku redutseerumisel. Metallisoolade sisaldust lähteainesegus varieeriti, et saavutada kõrgeim hapniku redutseerumise aktiivsus leeliselises keskkonnas.

1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

1.1 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine

Hapniku elektrokeemiline redutseerumine leiab kasutust energia muundamisel näiteks metall-õhk patareides ning kütuseelementides [5–7]. Tegu on keerulise reaktsiooniga, mida mõjutavad mitmed tegurid, sealhulgas elektrolüüt ja katalüsaator [8]. Hapniku redutseerumisreaktsioon saab toimuda kahel viisil: kahe- või neljaelektronilise protsessina, kus esimesel juhul on saaduseks vesinikperoksiid ja teisel juhul vesi. Aluselises keskkonnas toimub redutseerumine vastavalt võrranditele:

otsene neljaelektroniline protsess



kaheelektroniline protsess



millele järgneb vesinikperoksiidi redutseerumisreaktsioon või disproportsioneerumine

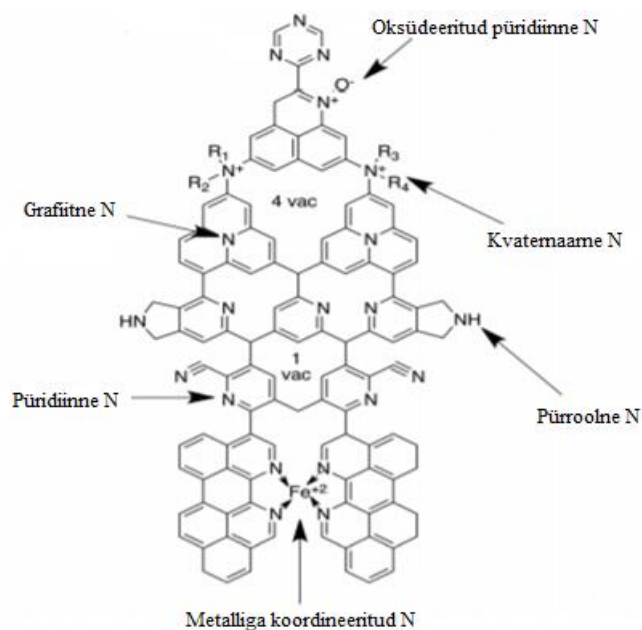


Kütuseelemendi puhul oluline neljaelektroniline redutseerumine maksimaalse efektiivsuse saavutamiseks on üpris aeglane ning selle reaktsiooni kiirendamiseks on vaja head katalüsaatorit [9]. Kaheelektronilist reaktsiooni ei eelistata seal tekkiva vesinikperoksiidi tõttu, mis võib reageerida kütuseelementide osadega ning vähendada selle efektiivsust [10].

Kõige paremad tulemused on andnud platinast valmistatud katalüsaatormaterjalid, kuid kalli hinna ja vähesuse pärast on nende kasutus piiratud [11]. Plaatina puuduseks on veel tema ebastabiilsus ning tundlikkus süsinikoksiidile ja metanoolile [12]. Selleks, et saada odavamaid katalüsaatormaterjale on üheks võimaluseks vähendada platinakatalüsaatoritel platinasisaldust, kuid häid tulemusi on andnud ka mitte-väärismetallkatalüsaatorid, kus süsinikmaterjali dopeeritakse erinevate siirdemetallide ja heteroatomitega, näiteks raua ja lämmastikuga [13]. Viimastel aastatel on järjest rohkem uuritud süsinikmaterjalidel põhinevaid katalüsaatoreid, näiteks süsiniknanotorud, grafeen, grafiit jt [14,15]. Süsinikmaterjalide plussiks on nende suur eripind, elektrokatalüütiline aktiivsus, madal hind ning keskkonnasõbralikkus [16,17].

1.2 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalidel

On leitud, et süsinikmaterjalide modifitseerimine mõjutab nende elektrokatalüütilist aktiivsust. Aktiivsuse suurendamiseks dopeeritakse süsinikmaterjale erinevate elementidega. Ulatuslikult on uuritud lämmastikuga dopeeritud materjale, mis on suurema stabiilsuse ning parema vastupidavusega metanooli ja CO mürgistuse suhtes kui plaatinal põhinevad katalüsaatorid [12,17]. Elektrokatalüütilist aktiivsust mõjutab lämmastiku paiknemine süsinikstruktuuris. Lämmastikuga dopeeritud materjalides eristatakse vähemalt viit erinevat lämmastikuvormi: grafiitne, kvaternaarne, püridiinne, pürroolne ja oksüdeeritud püridiinne lämmastik (joonis 1) [18]. Lämmastikuga dopeerimisel on keeruline vältida erinevate vormide teket ning seetõttu ei ole täpselt teada, missugused lämmastikurühmad elektrokatalüütilist aktiivsust suurendavad. Arvatakse, et aktiivsust tõstvad rühmad on peamiselt püridiinne ja grafiitne lämmastik [19].



Joonis 1. Erinevat tüüpi lämmastikuvormid N-dopeeritud süsinikmaterjalides [18].

Süsinikmaterjali lämmastikutsentrite tekitamiseks on mitmeid erinevaid võimalusi. Esimeseks võimaluseks on lähtuda orgaanilisest ainest, mis sisaldab näiteks suurel hulgal lämmastikku ning materjali dopeerimine toimub selle pürolüüsi käigus. Olemasolevate süsinikmaterjalide dopeerimise meetoditeks on olemas küllaltki kallid ning keerulised protsessid, nagu näiteks laserablatsioon, keemiline aurufaasist sadestamine jt. Odavam ning lihtsam variant on materjali dopeerimine lämmastikuallikaga pürolüüsil. Modifitseerimisel tekib uusi aktiivtsentreid, mis parandavad katalüsaatori aktiivsust [20].

Üheks levinuimaks lämmastikuallikaks, mida kasutatakse dopeerimisel, on ditsüaandiamiid (DCDA). Pürolüüsi käigus moodustab DCDA temperatuuril 450-700 °C lähteainega grafiitse karbonitriidi nanolehti. Kõrgemal temperatuuril karbonitriid laguneb, tekitades suure eripinna ja poorsusega süsinikmaterjali. Seejuures eralduvate gaaside toimel tekivad aktiivtsentrid ja pinnadefektid, mis tõstavad materjali elektrokatalüütilist aktiivsust [21].

1.4 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine lämmastiku ja siirdemetallidega dopeeritud süsinikmaterjalidel

Uurimused on näidanud, et mitme elemendiga dopeerimine ehk kaasdopeerimine võimaldab saada efektiivsemaid katalüsaatoreid, muutes süsiniku elektronstruktuuri [22]. Palju on uuritud süsinikmaterjalide dopeerimist siirdemetalli ja lämmastikuga, mis tõstab nende elektrokatalüütilist aktiivsust hapniku redutseerumisel [23]. Levinumateks metallideks, mida dopeerimisel kasutatakse, on raud ja koobalt [23,24].

Siirdemetall-lämmastik-süsinik (M-N-C) katalüsaatorite valmistamiseks on mitu erinevat võimalust, kuid viimastel aastatel on enam kasutuses kõrgel temperatuuril lämmastikku ja siirdemetalli sisaldavate lähteainete pürolüüs inertgaasi juuresolekul [25].

Pole täpselt teada, millest tuleneb katalüsaatormaterjali aktiivsuse tõus pürolüüsi käigus, sest lisaks M-N_x tsentrite tekkele muutub ka süsinikmaterjali struktuur. Pole jõutud ühisele arusaamale, millist tüüpi aktiivtsentrid tõstavad aktiivsust ning milline on metalli roll [26]. On erinevaid arvamusi ning üheks võimaluseks on, et metall osaleb vaid lämmastiku ja süsiniku aktiivtsentrite moodustumisel [27,28]. Samuti on välja pakutud, et aktiivsust tõstavad M-N_x aktiivtsentrid, kus metalliioon on seostunud lämmastikuaatomitega. Lisaks metalli sisaldavatele tsentritele tekivad pürolüüsi käigus lämmastiku juuresolekul ka metallivabad lämmastiku-tsentrid, mis tõstavad katalüsaatormaterjali aktiivsust [25,29]. Kolmanda seisukoha järgi tõstavad aktiivsust metallikarbiidid, muutes selle nanoosakesi katva süsiniku pindmist kihti [30].

Katalüsaatormaterjali aktiivsust mõjutavad ka morfoloogilised omadused, koostis ja erinevate lämmastikuvormide sisaldus. Seetõttu pole võimalik kindlalt määrata, mis mõjutab materjali aktiivsust kõige enam [31].

1.5 Biomassist katalüsaatormaterjalide valmistamine

Viimasel ajal on üha enam uuritud biomassil põhinevaid katalüsaatormaterjale, et leida alternatiive fossiilsetele lähteainetele. Orgaanilistest lähteainetest valmistatud katalüsaatorid on odavad, kättesaadavad ning ökonoomsed. Biomassist valmistatud katalüsaatorid on näidanud head elektrokatalüütilist aktiivsust ning nende uurimisele on pööratud rohkem tähelepanu [31,32].

Kõrge elektrokatalüütilise aktiivsuse saavutamiseks on vaja biomassi muundada poorseteks süsinikmaterjalideks, milleks peamised kasutatavad meetodid on hüdrotermiline töötlus ja pürolüüs. Poorsuse suurendamiseks kasutatakse pürolüüsil mitmesuguseid matriitse või järgnevat füüsikalist või keemilist aktiveerimist [32]. On uuritud erinevate protsesside mõju poorsete süsinikmaterjalide sünteesimisel [33].

Hüdrotermilise karboniseerimise käigus muundatakse süsinikku sisaldav lähteaine kõrgel rõhul ja temperatuuril erineva struktuuri ja poorsusega süsinikmaterjalideks. Hüdrotermiline karboniseerimine jaguneb madaltemperatuuriliseks ja kõrgtemperatuuriliseks protsessiks. Kõrgtemperatuurilise meetodi korral kasutatakse temperatuure üle 300 °C ning protsessi käigus tekivad erinevad süsiniku vormid [34]. Hüdrotermilise karboniseerimise käigus tekib lõppsaadusteks eraldatavad hüdrotermiline süsinikmaterjal ja vedel faas. Selle meetodi eeliseks on erinevate nanostruktuursete materjalide süntees, puudusteks süsinikmaterjali järeltötluse vajalikkus ning suure koguse reovee tekkimine [33].

Kõige laialdasemalt kasutatav meetod poorsete süsinikmaterjalide sünteesiks on pürolüüsimine. Pürolüüs toimub hapnikuvabas keskkonnas ning temperatuuri muutmine annab mitmeid võimalusi sünteesida eri aktiivsusega poorseid süsinikmaterjale [35]. Biomassi pürolüüsimisprotsessis kasutatakse mitmeid erinevaid eeltötlusi, mis tõstavad materjali elektrokatalüütilist aktiivsust pürolüüsi käigus. Näiteks kasutatakse biomassi jahvatamist, eelkuumutust, et eemaldada niiskus, ning happes pesemist, et eemaldada ebavajalikud ühendid. Kõik meetodid on olulised materjali poorsuse tõstmisel [36]. Selleks, et tekitada nii mikropoore, mesopoore kui ka makropoore, kasutatakse füüsikalisi ja keemilisi aktiveerimismeetodeid. Füüsikaline aktiveerimine toimub gaasifaasis ning keemilise aktiveerimise korral kasutatakse erinevaid kemikaale materjali modifitseerimiseks [37].

Biomassist sünteesitud poorsetel süsinikmaterjalidel on palju eeliseid ning nende uurimiseks on kasutatud erinevaid meetodeid. Pole teada üht kindlat töötavat meetodit, sest elektrokatalüütilist aktiivsust mõjutavad nii biomassi struktuur kui ka koostis, mis sõltuvad

oluliselt sünteesiprotsessist. Selleks, et saada võimalikult elektrokatalüütiliselt aktiivne materjal, tuleb varieerida erinevaid sünteesitingimusi ning leida sobivaim. Biomassi eelis on tema odavus ning kättesaadavus, erinevate heteroaatomite olemasolu, sünteesitud materjali stabiilsus ja kasutatavus erinevates rakendustes [36,38].

2. EKSPERIMENTAALNE TÖÖ

2.1 Katalüsaatormaterjalide valmistamine

Katalüsaatormaterjali valmistamiseks kaaluti vastav sahhariid: glükoos, ksülaan, ksüloos, või tsüklodekstriin, ditsüaandiamiid (DCDA, Sigma-Aldrich) ning FeCl_3 (Sigma-Aldrich) või $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich). DCDA ning glükoosi suhe jäi katsete jooksul samaks, kuid metalli kogust varieeriti. Tabelis 1 on välja toodud kaalutud ainete kogused ning materjalide tähistused, mida antud töös edaspidi kasutan. Kaalutud lähteained lahustati 10 ml isopropüülalkoholis ja 20 ml Milli-Q vees ning segu töödeldi ultrahelivannis umbes 30 minutit. Saadud lahus kuivatati üleöö 35 °C juures. Materjal asetati kvartslaevukesse ning pürolüüsiiti 800 °C juures 2 tundi lämmastiku keskkonnas, tõstes temperatuuri 10 °C minutis. Koobaltiga dopeeritud materjali võrdluseks tehti sama protseduur ka rauaga (FeCl_3) dopeerides (Glü-NC-8Fe) ning vaid DCDA juuresolekul saadi metallivaba (Glü-NC) materjal. Katalüsaatormaterjalide valmistamisel varieeriti metallisisaldust (Glü-NC-Co, Glü-NC-4Co, Glü-NC-16Co) ning kasutati lähteainetena erinevaid sahhariide: ksülaani (ksülaan-NC-8Co), ksüloosi (ksüloos-NC-8Co) ja tsüklodekstriini (TD-NC-8Co). Glü-NC-8Co materjaliga tehti ka happetöötlust. Happetöötlustes lisati materjal 0,5 M HNO_3 (65%, Sigma-Aldrich) + 0,5 M H_2SO_4 (96%, Sigma-Aldrich) hapete segusse ning kuumutati 50 °C juures 8 h, seejärel filtreeriti, loputati veega, kuivatati ja pürolüüsiiti sarnaselt eelnevate materjalidega.

Tabel 1. Sünteesil kasutatud lähteainete kogused.

Materjali nimetus	DCDA (g)	Sahhariid (g)	Metalli sool (g)
Glü-NC	1,5	0,15	-
Glü-NC-Co	1,5	0,15	0,01
Glü-NC-4Co	1,5	0,15	0,04
Glü-NC-8Co	1,5	0,15	0,08
Glü-NC-16Co	1,5	0,15	0,16
ksülaan-NC-8Co	1,5	0,15	0,08
ksüloos-NC-8Co	1,5	0,15	0,08
TD-NC-8Co	1,5	0,15	0,08
Glü-NC-8Fe	1,5	0,15	0,05

2.2 Elektroodide valmistamine

Elektrokeemilisteks mõõtmisteks pöörleva ketaselektroodi meetodil kasutati klaassüsinikelektroode (GC-20SS, Tokai Carbon) pindalaga $0,2 \text{ cm}^2$. Klaassüsinikelektroodide pinda poleeriti 1 ja $0,3 \text{ }\mu\text{m}$ osakese läbimõõduga alumiiniumoksiidi pulbriga (Buehler), kuhu lisati väike kogus vett. Peegelsiledaks poleeritud elektroodid töödeldi ultrahelivannis esmalt Milli-Q vees ning hiljem isopropüülalkoholis umbes 5 minutit. Klaassüsinikelektroodi pinnale kandmiseks valmistati suspensioon, kuhu lisati 4 mg katalüsaatormaterjali, 0,980 ml isopropüülalkoholi ja vee segu suhtega 2:1 ning 20 μL 5% Nafioni lahust alkoholis (Sigma-Aldrich). Ühtlase suspensiooni saavutamiseks töödeldi segu ultrahelivannis 30 min. Homogeniseeritud suspensioonist kanti klaassüsinikelektroodile kokku 10 μL , mida pipeteeriti kaks korda 5 μL osade kaupa, lastes vahepeal elektroodil kuivada. Katalüsaatori kogus elektroodil oli kokku $200 \text{ }\mu\text{g cm}^{-2}$.

2.3 Elektrokeemilised mõõtmised pöörleva ketaselektroodi meetodil

Hapniku elektrokeemilise redutseerumise uurimiseks kasutati viiekaelalist klaasrakku, kuhu oli lisatud 0,1 M KOH lahus, mida küllastati hapnikuga (99,999%, Linde) vähemalt 30 minutit. Foonivoolu mõõtmiseks küllastati lahust argooniga (99,999%, Linde). Mõõtmisel kasutati kolme elektroodi: võrdluselektrood, abielektrood ning tööelektrood. Võrdluselektroodiks oli küllastatud kalomelelektrood, abielektroodiks klaasfiltriga eraldatud elektroodiruumis asuv Pt-traat ning tööelektrood oli kaetud uuritava süsinikmaterjaliga. Hapniku redutseerumise uurimisel kasutati pöörleva ketaselektroodi (ingl *rotating disc electrode*, RDE) meetodit ning potentsiaali laotuskiiruseks oli 10 mV s^{-1} . Tööelektrood oli kinnitatud pöörleva ketaselektroodi seadmele, millel varieeriti pöörlemiskiiruseid järgnevalt: 360, 610, 960, 1900 ja 3100 p min^{-1} . Mõõtmisteks kasutati Autolab PGSTAT30 potentsiostaati ning selle tööd kontrolliti GPES tarkvara abil.

Metanoolitaluvuse mõõtmisel lisati 0,1 M KOH lahusele metanooli nii, et metanooli kontsentratsioon oleks lahuses 3 M. Tsüaniidioonide mõju uurimisel lisati 0,1 M KOH lahusesse NaCN, mille kontsentratsioon oli lahuses 10 mM. Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad mõõdeti pöörlemiskiirusel 1900 p min^{-1} . Stabiilsustest viidi läbi tsükleerides potentsiaali vahemikus $-0,5 - 0 \text{ V}$ 200 mV s^{-1} laotuskiirusega ning hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad mõõdeti 100, 200, 500, 1000 ja 5000 tsükli järel pöörlemiskiirusel 1900 p min^{-1} potentsiaali laotuskiirusel 10 mV s^{-1} .

2.4 Materjalide pinnauuringud

Süsinikmaterjalide pinna morfoloogia uurimiseks ning iseloomustamiseks kasutati skaneerivat elektronmikroskoopiat (SEM) ja energiadiispersiivset mikroanalüüsi (ingl k *energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDX). Katalüsaatormaterjal dispergeeriti isopropüülalkoholis ning suspensioon pipeteeriti klaassüsinikkettale, mis oli poleeritud sarnaselt eelnevas peatükis kirjeldatule. Mõõtmised viidi läbi Helios Nanolab 600 (FEI) elektronmikroskoobi ja sellele lisatud INCA Energy 350 (Oxford Instruments) spektromeetriga. Elektronkiire kiirendav pinge oli 15 kV ja sondi vool 1,4 nA. Elementkoostise uurimiseks kasutati röntgenfotoelektronspektroskoopia (ingl k *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) meetodit. Suspensioon pipeteeriti 1,1×1,1 cm klaassüsinikust plaadile. Fotoelektronide energiaspektrid mõõdeti elektronspektromeetriga SCIENTA SES-100 ning fotoelektronide tekitamiseks kasutati röntgenkiirguse allikast XR3E2 saadud Mg K α kiirgust footoni energiaga 1253,6 eV.

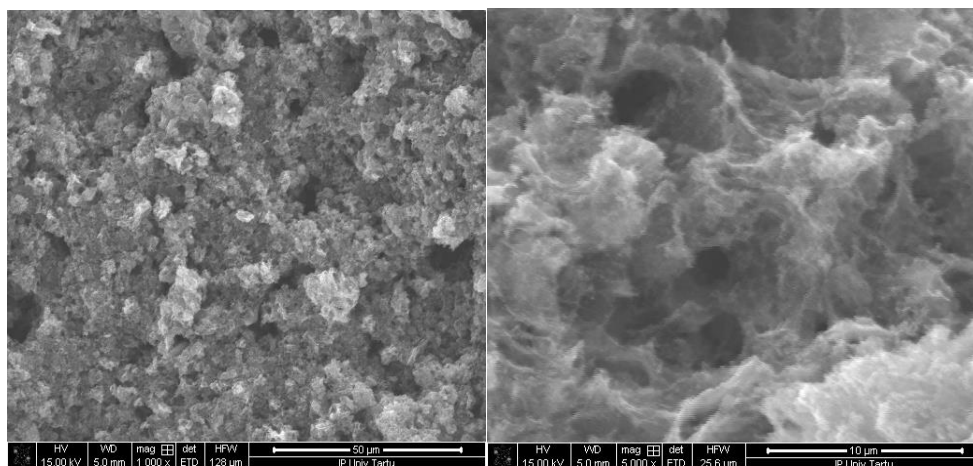
Katalüsaatormaterjali iseloomustamiseks kasutati mikro-Ramani spektroskoopiat. Analüüsi ettevalmistamiseks pipeteeriti suspensiooni Si-plaadile. Ramani spektrid registreeriti tagasihajuva geomeetriaga inVia Renishaw spektromeetril lainepikkusel 514,5 nm, kasutades Olympus konfokaalset mikroskoopi (50X objektiiv) ja Ar-ioon laserit. Katalüsaatormaterjali eripinna ja poorsuse uurimiseks kasutati N₂ adsorptsiooni mõõtmisi NOVAtouch LX2 (Quantachrome Instruments) seadmega. Enne mõõtmisi hoiti proovi vaakumis 300 °C juures 12 tundi. Eripind (S_{BET}) arvutati Brunauer-Emmett-Telleri (BET) teooria järgi N₂ suhtelise rõhu (P/P_0) vahemikus 0,02 - 0,2. Pooride koguruumala (V_{tot}) leiti P/P_0 väärtusel 0,97. Mikropooride ruumala (V_{μ}) ja pooride suurusjaotus leiti N₂ adsorptsiooni/desorptsiooni isotermidelt kasutades tihedusfunktsionaali mudelit (ingl k *quenched solid density functional theory*, QSDFT).

Bakalaureusetöö jaoks tehtud mõõtmised viidi läbi järgnevate teadlaste poolt: SEM-EDX mõõtmised viis läbi Helle-Mai Piirsoo, XPSi mõõtmised teostas Arvo Kikas, mikro-Ramani spektroskoopia mõõtmised tehti Aleksei Treštšalovi poolt ning lämmastiku adsorptsiooni mõõtmised viis läbi Maike Käärik.

3. TULEMUSED JA ARUTELU

3.1 Katalüsaatormaterjali struktuur ja koostis

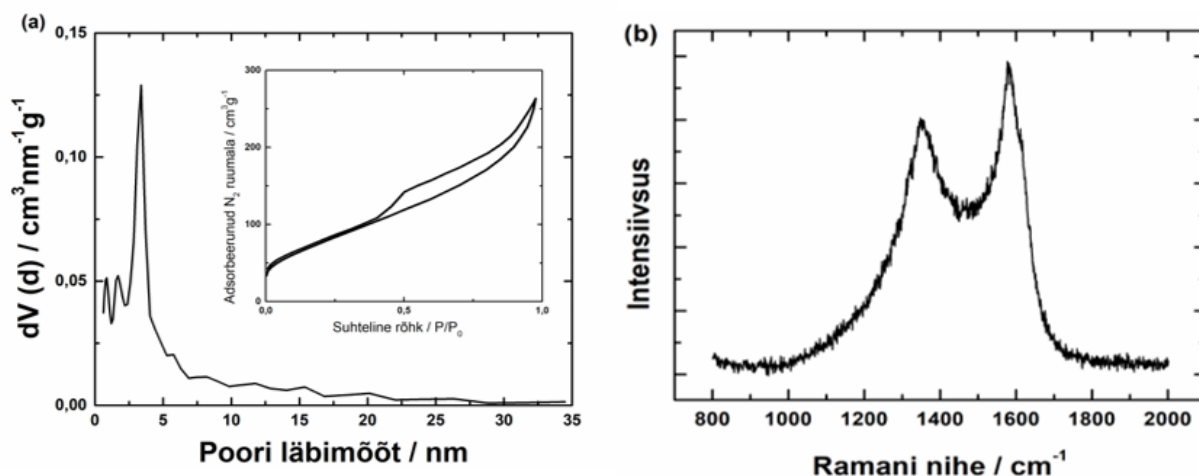
Materjali Glü-NC-8Co pinna morfoloogia, keemilise koostise ja struktuuri uurimiseks viidi läbi erinevad füüsikalisi uurimisi. Lämmastiku ja koobaltiga dopeeritud katalüsaatormaterjali pinnamorfoloogia uuringuteks kasutati skaneerivat elektronmikroskoopi (SEM). Jooniselt 2 on näha, et materjal on poorse struktuuriga ning pooride suurus varieerub laias vahemikus. SEM-EDX andmetel sisaldas katalüsaatormaterjal 24 massi% Co, 61 massi% C, 8 massi% N ja 7 massi% O.



Joonis 2. Katalüsaatormaterjali Glü-NC-8Co SEM mikrofotod.

N₂ adsorptsioonianalüüs viidi läbi Brunauer-Emmelett-Telleri (BET) meetodil, mille abil uuriti katalüsaatormaterjali eripinda ja poorsust. Materjali Glü-NC-8Co N₂ adsorptsiooni/desorptsiooniisoterm (joonis 3a) vastab IUPACi klassifikatsiooni järgi H4 hüstereesisilmusega tüüp II isotermile [39], mis on iseloomulik väikese mikropooride sisaldusega mikro-mesopoorsetele materjalidele. S_{BET} oli 275 m² g⁻¹ ning pooride koguruumala oli 0,39 cm³ g⁻¹, millest 0,07 cm³ g⁻¹ moodustas mikropooride ruumala. Pooride suurusjaotusel (joonis 3) maksimum on ca 3,5 nm juures ning võib näha, et suurem osa poore on läbimõõduga alla 6 nm, samas leidub materjalis siiski ka suuremaid mesopoore.

Ramani spektroskoopia tulemused (joonis 3b) annavad infot süsiniku korrapära kohta materjalis. D-piik (1350 cm⁻¹ juures) vastab ebakorrapärasele grafiidivõrele ja G-piik (1580 cm⁻¹ juures) korrapärasele grafiitsele süsinikule; üsna kõrge D-piigi ja G-piigi intensiivsuste suhe näitab, et on tegemist defektse ja ebakorrapärase struktuuriga.

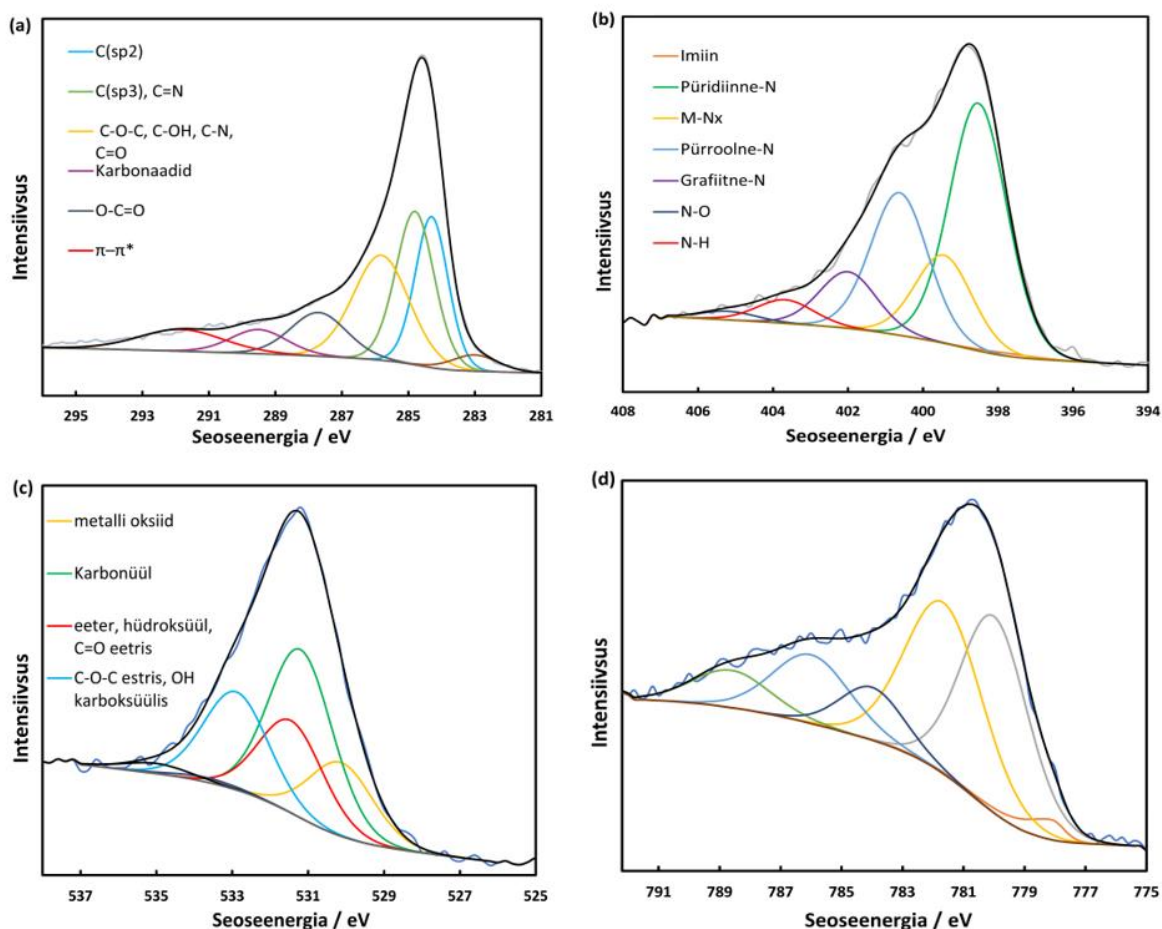


Joonis 3. (a) Pooride suuruse jaotus materjalis Glü-NC-8Co ning vastav N₂ adsorptsiooni/desorptsiooni isotherm (sissepaigutatud joonis). (b) Materjali Glü-NC-8Co Ramani spekter.

Materjali elementsisalduse uurimiseks viidi läbi röntgenfotoelektron-spektroskoopia (XPS) analüüs. XPS abil hinnati Glü-NC-8Co pinna elementkoostist ning leiti, et materjal sisaldab 81,6 aatom% C, 9,1 aatom% N, 6,8 aatom% O ja 2,5 aatom% Co .

Joonisel 4 on toodud välja komponentideks lahutatud N1s, O1s, C1s ja Co2p detailsed XPS spektrid, mis kirjeldavad erinevate funktsionaalrühmade esinemist materjalis. Joonisel 4b N1s piirkonnas saab eristada mitut erinevat lämmastikuvormi. Katalüsaatormaterjal sisaldas kõige enam püridiinset lämmastikku, mille piik asub 398,4 eV juures ning mis moodustas 43% lämmastiku üldsisaldusest. Veel leidis pürroolset (25%) ja grafiitset (10%) lämmastikku, samuti sai eristada metalliga koordineeritud (15%) lämmastiku piiki. Pürroolse N piik asub 400,6 eV juures ning M-N_x asub 399,4 eV juures. Varasemates uurimustes on toodud välja, et elektrokatalüütilist aktiivsust tõstab kõige enam lämmastiku püridiinne vorm, kuid olulised on ka metalliga koordineeritud lämmastiku vormid [40,41].

Jooniselt 4d on näha, et katalüsaatormaterjal sisaldab ka koobaltit, millest suurem osa on oksüdeeritud vormides, vaid ca 2% vastab metalsele koobaltile (778,1 eV). Ka O1s spekter (joonis 4c) näitab, et materjalis leidub metallioksiidi. XPS tulemustest võib järeldada, et dopeerimine oli tõhus, sest katalüsaatormaterjal sisaldab nii erinevaid lämmastiku funktsionaalrühmi kui ka metalli erinevaid oksüdeerunud vorme, mis mõjutavad katalüsaatormaterjali elektrokatalüütilist aktiivsust.

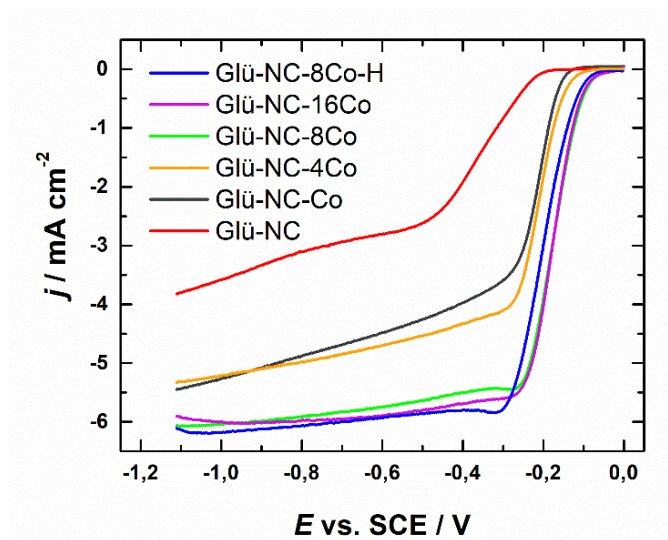


Joonis 4. XPS meetodil mõõdetud kõrglahutusspektrid (a) C1s, (b) N1s, (c) O1s ja (d) Co2p piirkonnas Glü-NC-8Co materjalil.

3.2 Hapniku redutseerumine süsinikmaterjalidel

Süsinikmaterjalide aktiivsuse uurimiseks kasutati pöörleva ketaselektroodi meetodit hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses. Maksimaalse aktiivsuse saavutamiseks varieeriti metalli sisaldust pürolüüsimisel. Joonisel 5 on toodud välja erinevate materjalide hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad pöörlemiskiirusel 1900 p min⁻¹ ning on näha, et metalli koguse suurendamine tõstis katalüsaatormaterjali elektrokatalüütilist aktiivsust.

Tabelist 2 on näha, et Glü-NC-8Co materjali poollainepotentsiaal ($E_{1/2}$) oli -0,18 V juures, mis on 0,22 V võrra positiivsem kui metallivabal Glü-NC materjalil. Samuti on lainelaguspotentsiaal (ingl *onset potential*, E_{onset}) koobaltit sisaldaval materjalil 0,15 V võrra positiivsem. Metallisisalduse suurendamisel nihkuvad lainelagus- ja poollainepotentsiaal positiivses suunas, mis näitab, et metalli lisamine tõstab materjali elektrokatalüütilist aktiivsust.



Joonis 5. Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad erineva koobaltisisaldusega katalüsaatormaterjalidel hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$.

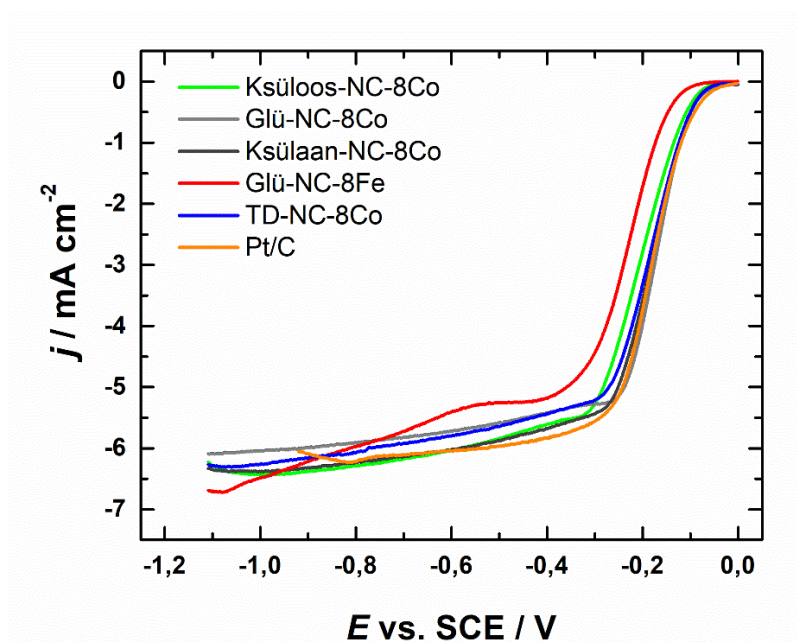
Tabel 2. O_2 redutseerumise lainelähtepotentsiaalide ning üleminevate elektronide arvu väärtused erinevatel materjalidel.

Materjal	$E_{1/2}$ (V)	E_{onset} (V)	n (-1.1 V juures)
Glü-NC	-0,40	-0,21	3,2
Glü-NC-Co	-0,24	-0,14	4,0
Glü-NC-4Co	-0,22	-0,11	4,0
Glü-NC-8Co	-0,18	-0,06	4,3
Glü-NC-16Co	-0,18	-0,04	4,1
ksülaan-NC-8Co	-0,19	-0,07	4,0
ksüloos-NC-8Co	-0,21	-0,07	4,0
TD-NC-8Co	-0,21	-0,07	4,2
Glü-NC-8Fe	-0,25	-0,10	4,2
Glü-NC-8Co-H	-0,20	-0,07	4,1
Pt/C	-0,18	-0,04	3,9

Jooniselt 5 ja tabelist 2 on näha, et metalli koguse suurendamine parandas materjali elektrokatalüütilist aktiivsust vaid teatud piirini: nii Glü-NC-8Co kui ka Glü-NC-16Co materjali $E_{1/2}$ väärtused jäid -0,18 V juurde, samuti on sarnased nende lainelähtepotentsiaalid. Sünteesitud katalüsaatormaterjali poollaine- ja lainelähtepotentsiaalid ei jäänud palju alla ka kommersiaalsele Pt/C katalüsaatorile.

Katalüsaatormaterjalide happes töötlemise eesmärgiks on eemaldada materjalist mitteaktiivsed metalli osakesed. Jooniselt 5 võib näha, et happetöödeldud materjali Glü-NC-8Co-H E_{onset} ja $E_{1/2}$ nihkusid veidi negatiivses suunas, seega ei avaldanud happetöötlus positiivset mõju katalüsaatori aktiivsusele hapniku redutseerumisel.

Kirjandusest on teada, et raua ja lämmastikuga dopeeritud materjalid on suhteliselt kõrge aktiivsusega [42,43]. Aktiivseima katalüsaatormaterjali leidmiseks dopeeriti materjali rauaga ning mõõdeti materjalide aktiivsust hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses. Jooniselt 6 on näha, et võrreldes koobaltit sisaldavate materjalidega oli selle O_2 redutseerumise aktiivsus madalam. Samuti varieeriti lähteainena erinevaid sahhariide, kasutades glükoosi asemel ksülaani, ksüloosi ja tsüklodekstriini. Jooniselt 6 ja tabelist 2 on näha, et erinevatest sahhariididest valmistatud materjalide elektrokatalüütiline aktiivsus O_2 redutseerumisel on sarnane. Glükoosist valmistatud materjali $E_{1/2}$ on -0,18 V ning teistest sahhariididest saadud katalüsaatoritel jääb see -0,21 V ja -0,19 V juurde, Glü-NC-8Co materjalil on ka veidi positiivsem lainelalguspotentsiaal teistega võrreldes. Edasised mõõtmised viidi läbi materjaliga Glü-NC-8Co, mille elektrokatalüütiline aktiivsus on sarnane kommertsiaalse Pt/C katalüsaatoriga.



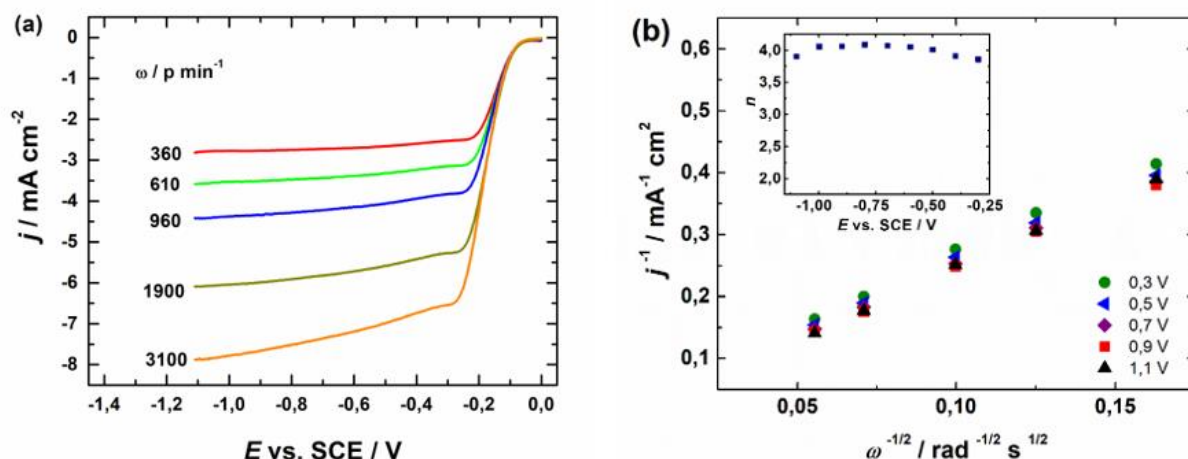
Joonis 6. Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad erinevatest sahhariididest valmistatud, Fe-sisaldaval ning Pt/C katalüsaatormaterjalidel hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$.

Materjalide elektrokatalüütiliste omaduste täpsemaks uurimiseks mõõdeti hapniku elektroredutseerumise polarisatsioonikõveraid erinevatel elektroodi pöörlemiskiirustel.

Joonisel 7a on näha, et pöörlemiskiiruse suurenedes tekib difusioonivoolu platoo suurema voolutiheduse juures. Hapniku redutseerumisreaktsiooni kulgemise täpsemaks uurimiseks leiti üleminevate elektronide arv Koutecky-Levichi võrrandi abil:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} = -\frac{1}{nFkc_{O_2}^b} - \frac{1}{0,62nFD_{O_2}^{2/3}\nu^{-1/6}c_{O_2}^b\omega^{1/2}} \quad (5)$$

kus j on eksperimentaalne voolutihedus, j_k kineetiline voolutihedus ning j_d piirilise difusioonivoolu tihedus, n vastab üleminevate elektronide arvule O_2 molekuli kohta, F on Faraday konstant (96485 C mol^{-1}), k on laenguülekande kiiruskonstant O_2 redutseerumisel, $C_{O_2}^b$ hapniku kontsentratsioon lahuses ($1,2 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$), D_{O_2} on hapniku difusioonikoefitsient ($1,9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), ν on kinemaatiline viskoossus ($0,01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) ning ω vastab elektroodi pöörlemiskiirusele (rad s^{-1}) [44]. Joonisel 7b on esitatud Glü-NC-8Co materjali Koutecky-Levichi sõltuvused erinevatel potentsiaalidel ning arvutuste kohaselt jääb n väärtus erinevatel potentsiaalidel nelja lähedale. Seega toimub summaarselt $4e^-$ üleminek ning hapniku redutseerumisel tekib OH^- .



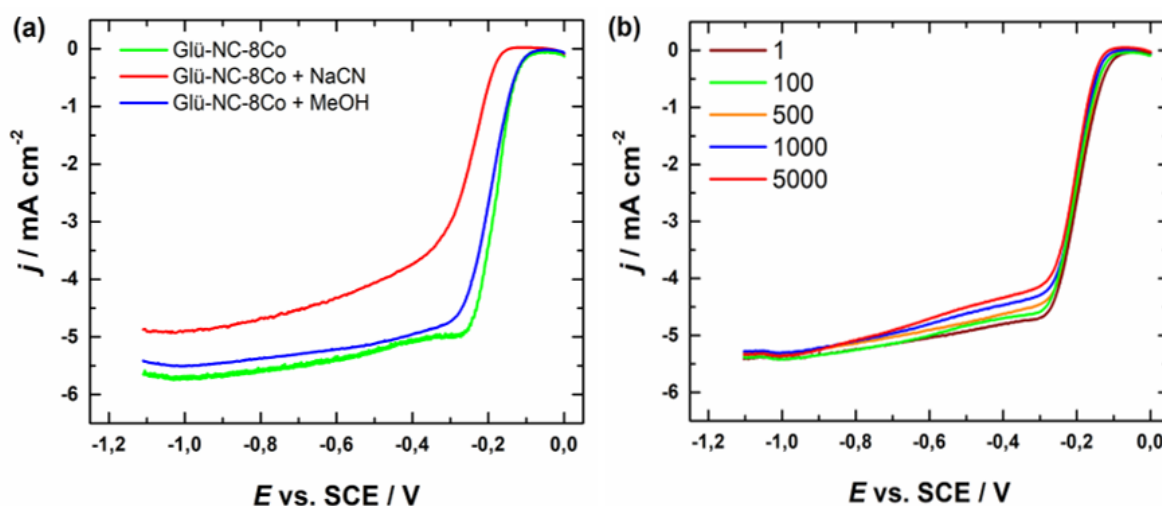
Joonis 7. Pöörleva ketaselektroodi meetodil mõõdetud hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad Glü-NC-8Co katalüsaatoril erinevatel elektroodi pöörlemiskiirustel hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, (b) Glü-NC-8Co hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverate põhjal saadud Koutecky-Levichi sõltuvused, sisemisel joonisel üleminevate elektronide arv (n) erinevatel potentsiaalidel.

Aktiivseima materjaliga tehti edasised analüüsid metanoolitaluvuse ning pikaajalise stabiilsuse uurimiseks. Samuti uuriti M-N_x tsentrite mõju katalüsaatorite aktiivsuse tõstmisel. Selleks, et teha kindlaks metallitsentrite olemasolu materjalis, lisati lahusele NaCN ning mõõdeti hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad. Tsüaniidioonid seonduvad M-N_x tsentritega, takistades seejuures O_2 molekulide seondumist nende tsentritega [45]. Jooniselt 8b on näha, et

tsüaniidioonide lisamisel on elektrokatalüütiline aktiivsus vähenenud märgatavalt, E_{onset} langes 0,11 V võrra ning $E_{1/2}$ 0,09 V võrra. Tulemustest saab järeldada, et uuritud katalüsaator sisaldab lämmastikuga koordineeritud metallitsentreid, mis on olulised aktiivtsentrid hapniku redutseerumisreaktsioonil.

Metanoolikütuseelementides on oluline, et seal kasutatavatel materjalidel oleks kõrge metanoolitaluvus. Metanool võib difundeeruda läbi ioonvahetusmembraani kütuseelemendi anoodiruumist katoodiruumi ning oksüdeeruda katalüsaatori pinnal, vähendades sellega voolu väärtust. Selleks, et teha kindlaks materjali taluvus metanooli suhtes, mõõdeti hapniku redutseerumise elektrokatalüütilist aktiivsust metanooli juuresolekul. Jooniselt 8a on näha, et metanool mõjutas O_2 redutseerumisvoolu väga vähe, seega võib järeldada, et materjal on sobiv katalüsaator metanoolikütuseelemendis kasutamiseks.

Selleks, et kütuseelemendi eluiga oleks võimalikult pikk, peavad katalüsaatormaterjalid olema potentsiaali tsükleerimisel ajas stabiilsed. Glü-NC-8Co materjali stabiilsuse uurimiseks viidi läbi lühiajaline stabiilsustest, mille käigus tehti 5000 potentsiaalitsüklit ning registreeriti O_2 redutseerumise polarisatsioonikõverad pöörlemiskiirusel 1900 p min^{-1} . Pärast 5000 tsüklit oli $E_{1/2}$ väärtus vaid 20 mV võrra negatiivsem ning E_{onset} nihkus 40 mV negatiivses suunas (joonis 8b). Seega muutub materjali aktiivsus vaid vähesel määral ning võib öelda, et see on suhteliselt stabiilne.



Joonis 8. (a) Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad Glü-NC-8Co katalüsaatoril hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$. (b) Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad vastava arvu potentsiaalitsüklite järel Glü-NC-8Co katalüsaatoril hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$.

KOKKUVÕTE

Bakalaureusetöös uuriti hapniku elektrokeemilist redutseerumist erinevatest sahhariididest valmistatud süsinikmaterjalidel. Töös kasutatavad sahhariidid olid glükoos, ksülaan, ksüloos ning tsüklodekstriin, mida dopeeriti lämmastiku ning siirdemetallidega pürolüüsi käigus 800 °C juures inertgaasi keskkonnas. Lämmastikuallikana kasutati ditsüaandiamiidi ning siirdemetallideks koobalti ja raua sooli. Katalüsaatormaterjali uurimiseks kasutatud röntgenfotoelektronspektroskoopia tulemustest võib järeldada, et dopeerimine oli edukas, sest materjal sisaldas aktiivseid lämmastikuvorme ning siirdemetalli. Kõrgeima elektrokatalüütilise aktiivsuse saavutamiseks varieeriti katalüsaatoris metalli sisaldust.

Hapniku redutseerumise aktiivsust uuriti hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses, kasutades pöörleva ketaselektroodi meetodit. Saadud mõõtmistulemused näitasid, et erinevatest sahhariididest saadud materjalid olid kõik sarnase aktiivsusega. Materjali töötlemine hapete segus ei tõstnud selle elektrokatalüütilist aktiivsust. Rauaga dopeeritud materjali aktiivsus oli mõnevõrra madalam koobaltit sisaldava materjaliga võrreldes ning metallivaba lämmastikuga dopeeritud materjali aktiivsus oli väga madal. Edasisteks analüüsideks valiti välja kõrgeima elektrokatalüütilise aktiivsusega materjal Glü-NC-8Co, mille aktiivsus oli võrreldav kommertsiaalse Pt/C katalüsaatori omaga.

Katalüsaatormaterjalidel uuriti üleminevate elektronide arvu Koutecky-Levichi analüüsi abil. Leiti, et üleminevate elektronide arv oli ligikaudu 4 ning neid saab seega kasutada katoodina anioonvahetusmembraaniga kütuseelementides.

Katalüsaatormaterjaliga Glü-NC-8Co viidi läbi lühiajaline stabiilsustest. Samuti uuriti materjali metanoolitaluvust 3 M metanooli lahuses ning tsüaniidioonide mõju materjali aktiivsusele. Tulemustest selgus, et materjali hapniku redutseerumise aktiivsus ei vähene metanooli juuresolekul ning pärast 5000 potentsiaalitsüklit oli aktiivsus sarnane esialgsega. 10 mM NaCN lahuses langes elektrokatalüütiline aktiivsus märgatavalt, näidates, et MN_x tsentrid on olulised katalüsaatormaterjali aktiivsuse tõstmisel.

Seega on võimalik kasutada odavaid ning kättesaadavaid lähteaineid, et saada hapniku redutseerumisel elektrokatalüütiliselt aktiivseid materjale aluselises keskkonnas.

Oxygen electroreduction on nitrogen-doped transition metal containing carbon materials prepared from saccharides

Kaidi Veske

SUMMARY

In this work the electrochemical reduction of oxygen was studied on carbon materials prepared from different saccharides. The saccharides used in this work were glucose, xylan, xylose and cyclodextrin, which were doped by pyrolysis with nitrogen and transition metals at 800 °C in an inert gas atmosphere. Dicyandiamide was used as the nitrogen source, and cobalt and iron salts as the transition metal sources. Based on the X-ray photoelectron spectroscopy results of the catalyst material, the doping was confirmed to be successful since the material contained active forms of nitrogen and transition metal. In order to achieve the highest electrocatalytic activity, the metal content was varied.

Oxygen reduction reaction activity was studied in oxygen-saturated 0.1 M KOH solution using the rotating disk electrode method. The measurements showed that all the materials prepared from different saccharides had similar activity. Treatment of the material in a mixture of acids did not improve its activity. Iron-doped material had slightly lower activity as compared to cobalt-containing catalyst, and the metal-free nitrogen-doped material had significantly lower activity than that of metal-containing materials. Glü-NC-8Co catalyst was selected for further analysis, as it had the highest activity, comparable to that of a commercial Pt/C catalyst.

The electron transfer number of the catalyst materials was determined by Koutecky-Levich analysis. From the analysis, the electron transfer number was found to be about 4 and the materials can thus be used as a cathode catalysts in anion exchange membrane fuel cells. Short-term stability tests were performed with the catalyst material. The methanol tolerance of the material in 3 M methanol solution and the effect of cyanide ions on the activity of the material were also investigated. The results showed that the oxygen reduction reaction activity of the material did not decrease in the presence of methanol and after 5000 potential cycles the activity remained similar to the initial one. The electrocatalytic activity in 10 mM NaCN solution decreased significantly, indicating that MN_x centers are important in increasing the activity of the catalyst material.

Thus, it is possible to obtain electrocatalytically active materials for oxygen reduction reaction in an alkaline medium using inexpensive and accessible precursor materials.

KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] J.A. Prithi, N. Rajalakshmi, G. Ranga Rao, Nitrogen doped mesoporous carbon supported Pt electrocatalyst for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy* 43 (2018) 4716–4725.
- [2] A. Marinoiu, M. Varlam, E. Carcadea, M. Raceanu, A. Soare, I. Stefanescu, A Class of High Performance Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction of Fuel Cells, using Iodine Doped Graphene, *Mater. Today Proc.* 5 (2018) 15915–15922.
- [3] L. Chen, X. Xu, W. Yang, J. Jia, Recent advances in carbon-based electrocatalysts for oxygen reduction reaction, *Chinese Chem. Lett.* 31 (2020) 626–634.
- [4] S. Ratso, M. Käärik, M. Kook, P. Paiste, V. Kisand, S. Vlassov, J. Leis, K. Tammeveski, Iron and Nitrogen Co-doped Carbide-Derived Carbon and Carbon Nanotube Composite Catalysts for Oxygen Reduction Reaction, *ChemElectroChem* 5 (2018) 1827–1836.
- [5] J. Chen, F. Cheng, Combination of lightweight elements and nanostructured materials for batteries, *Acc. Chem. Res.* 42 (2009) 713–723.
- [6] D.C. Higgins, M.A. Hoque, F. Hassan, J.Y. Choi, B. Kim, Z. Chen, Oxygen reduction on graphene-carbon nanotube composites doped sequentially with nitrogen and sulfur, *ACS Catal.* 4 (2014) 2734–2740.
- [7] F. Cheng, J. Chen, Metal-air batteries: From oxygen reduction electrochemistry to cathode catalysts, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 2172–2192.
- [8] C. Song, J. Zhang, Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction, in: J. Zhang (Ed.), *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers*, in: *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers*, Springer, London, 2008: pp. 89–90.
- [9] F. Si, Y. Zhang, L. Yan, J. Zhu, M. Xiao, C. Liu, W. Xing, J. Zhang, Electrochemical oxygen reduction reaction, in: *Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts*, Elsevier, Amsterdam, 2014: pp. 133–170.
- [10] M. Gara, R.G. Compton, Activity of carbon electrodes towards oxygen reduction in acid: A comparative study, *New J. Chem.* 35 (2011) 2647–2652.
- [11] Y. Xu, A. V. Ruban, M. Mavrikakis, Adsorption and Dissociation of O₂ on Pt-Co and Pt-Fe Alloys, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 4717–4725.
- [12] N. Daems, X. Sheng, I.F.J. Vankelecom, P.P. Pescarmona, Metal-free doped carbon materials as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 4085–4110.
- [13] C. He, T. Zhang, F. Sun, C. Li, Y. Lin, Fe/N co-doped mesoporous carbon nanomaterial as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction, *Electrochim. Acta* 231 (2017) 549–556.
- [14] R. Sirirak, B. Jarulertwathana, V. Laokawee, W. Susingrat, T. Sarakonsri, FeNi alloy supported on nitrogen-doped graphene catalysts by polyol process for oxygen reduction reaction (ORR) in proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) cathode, *Res. Chem. Intermed.* 43 (2017) 2905–2919.
- [15] X. Wang, F. Zhang, Y. Liu, Z. Wang, Nitrogen-doped carbon nanotubes encapsulated cobalt nanoparticles hybrids for highly efficient catalysis of oxygen reduction reaction, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) J3052–J3058.
- [16] G. Wu, P. Zelenay, Nanostructured nonprecious metal catalysts for oxygen reduction reaction, *Acc. Chem. Res.* 46 (2013) 1878–1889.

- [17] T. Murata, K. Kotsuki, H. Murayama, R. Tsuji, Y. Morita, Metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction based on trioxotriangulene, *Commun. Chem.* 2 (2019) 46.
- [18] K.N. Wood, R. O'Hayre, S. Pylypenko, Recent progress on nitrogen/carbon structures designed for use in energy and sustainability applications, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 1212–1249.
- [19] H. Deng, Q. Li, J. Liu, F. Wang, Active sites for oxygen reduction reaction on nitrogen-doped carbon nanotubes derived from polyaniline, *Carbon* 112 (2017) 219–229.
- [20] Z.Y. Sui, X. Li, Z.Y. Sun, H.C. Tao, P.Y. Zhang, L. Zhao, B.H. Han, Nitrogen-doped and nanostructured carbons with high surface area for enhanced oxygen reduction reaction, *Carbon* 126 (2018) 111–118.
- [21] C. Hu, Y. Zhou, R. Ma, Q. Liu, J. Wang, Reactive template synthesis of nitrogen-doped graphene-like carbon nanosheets derived from hydroxypropyl methylcellulose and dicyandiamide as efficient oxygen reduction electrocatalysts, *J. Power Sources* 345 (2017) 120–130.
- [22] D. Wang, X. Pan, P. Yang, R. Li, H. Xu, Y. Li, F. Meng, J. Zhang, M. An, Transition Metal and Nitrogen Co-Doped Carbon-based Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction: From Active Site Insights to the Rational Design of Precursors and Structures, *ChemSusChem* 14 (2021) 33–55.
- [23] G.A. Ferrero, N. Diez, M. Sevilla, A.B. Fuertes, Iron/Nitrogen co-doped mesoporous carbon synthesized by an endo-templating approach as an efficient electrocatalyst for the oxygen reduction reaction, *Microporous Mesoporous Mater.* 278 (2019) 280–288.
- [24] Y. Bai, D. Yang, M. Yang, H. Chen, Y. Liu, H. Li, Nitrogen/Cobalt Co-doped Mesoporous Carbon Microspheres Derived from Amorphous Metal-Organic Frameworks as a Catalyst for the Oxygen Reduction Reaction in Both Alkaline and Acidic Electrolytes, *ChemElectroChem* 6 (2019) 2546–2552.
- [25] A. Sarapuu, E. Kibena-Pöldsepp, M. Borghei, K. Tammeveski, Electrocatalysis of oxygen reduction on heteroatom-doped nanocarbons and transition metal-nitrogen-carbon catalysts for alkaline membrane fuel cells, *J. Mater. Chem. A* 6 (2018) 776–804.
- [26] Y. Shao, J. Sui, G. Yin, Y. Gao, Nitrogen-doped carbon nanostructures and their composites as catalytic materials for proton exchange membrane fuel cell, *Appl. Catal. B Environ.* 79 (2008) 89–99.
- [27] N.P. Subramanian, X. Li, V. Nallathambi, S.P. Kumaraguru, H. Colon-Mercado, G. Wu, J.W. Lee, B.N. Popov, Nitrogen-modified carbon-based catalysts for oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cells, *J. Power Sources* 188 (2009) 38–44.
- [28] R. Zhang, Y. Li, L. Liu, M. Jiang, W. Wang, The active site exploration of Co-based non-precious metal electrocatalysts for oxygen reduction reaction, *Ionics* 23 (2017) 1849–1859.
- [29] K. Artyushkova, A. Serov, S. Rojas-Carbonell, P. Atanassov, Chemistry of Multitudinous Active Sites for Oxygen Reduction Reaction in Transition Metal-Nitrogen-Carbon Electrocatalysts, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 25917–25928.
- [30] K. Strickland, E. Miner, Q. Jia, U. Tylus, N. Ramaswamy, W. Liang, M.T. Sougrati, F. Jaouen, S. Mukerjee, Highly active oxygen reduction non-platinum group metal electrocatalyst without direct metal-nitrogen coordination, *Nat. Commun.* 6 (2015) 1–8.
- [31] M. Borghei, J. Lehtonen, L. Liu, O.J. Rojas, Advanced Biomass-Derived

- Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction, *Adv. Mater.* 30 (2018) 1–27.
- [32] B.M. Matsagar, R.X. Yang, S. Dutta, Y.S. Ok, K.C.W. Wu, Recent progress in the development of biomass-derived nitrogen-doped porous carbon, *J. Mater. Chem. A* 9 (2021) 3703–3728.
- [33] P. Kaur, G. Verma, S.S. Sekhon, Biomass derived hierarchical porous carbon materials as oxygen reduction reaction electrocatalysts in fuel cells, *Prog. Mater. Sci.* 102 (2019) 1–71.
- [34] A. Bazargan, Y. Yan, C.W. Hui, G. McKay, A review: Synthesis of carbon-based nano and micro materials by high temperature and high pressure, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 12689–12702.
- [35] A. V. Bridgwater, D. Meier, D. Radlein, An overview of fast pyrolysis of biomass, *Org. Geochem.* 30 (1999) 1479–1493.
- [36] T. Kan, V. Strezov, T.J. Evans, Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 57 (2016) 1126–1140.
- [37] M. Jiang, X. Yu, H. Yang, S. Chen, Optimization strategies of preparation of biomass-derived carbon electrocatalyst for boosting oxygen reduction reaction: A minireview, *Catalysts* 10 (2020) 1–17.
- [38] C. You, X. Jiang, L. Han, X. Wang, Q. Lin, Y. Hua, C. Wang, X. Liu, S. Liao, Uniform nitrogen and sulphur co-doped hollow carbon nanospheres as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 1742–1748.
- [39] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051–1069.
- [40] F. Pan, Z. Cao, Q. Zhao, H. Liang, J. Zhang, Nitrogen-doped porous carbon nanosheets made from biomass as highly active electrocatalyst for oxygen reduction reaction, *J. Power Sources* 272 (2014) 8–15.
- [41] S. Ratso, I. Kruusenberg, A. Sarapuu, M. Kook, P. Rauwel, R. Saar, J. Aruväli, K. Tammeveski, Electrocatalysis of oxygen reduction on iron- and cobalt-containing nitrogen-doped carbon nanotubes in acid media, *Electrochim. Acta* 218 (2016) 303–310.
- [42] Y. Niu, X. Huang, W. Hu, Fe₃C nanoparticle decorated Fe/N doped graphene for efficient oxygen reduction reaction electrocatalysis, *J. Power Sources* 332 (2016) 305–311.
- [43] R. Sgarbi, E.A. Ticianelli, F. Maillard, F. Jaouen, M. Chatenet, Oxygen Reduction Reaction on Metal and Nitrogen–Doped Carbon Electrocatalysts in the Presence of Sodium Borohydride, *Electrocatalysis* 11 (2020) 365–373.
- [44] R.E. Davis, G.L. Horvath, C.W. Tobias, The solubility and diffusion coefficient of oxygen in potassium hydroxide solutions, *Electrochim. Acta* 12 (1967) 287–297.
- [45] M.J. Kim, S. Kim, J.E. Park, C.C. Hwang, S. Lee, S.Y. Kang, D. Jung, Y.H. Cho, J. Kim, K.S. Lee, Y.E. Sung, Controlling active sites of Fe–N–C electrocatalysts for oxygen electrocatalysis, *Nano Energy* 78 (2020) 105395.

TÄNUAVALDUS

Soovin tänada oma juhendajaid Ave Sarapuud ja Kaido Tammeveskit bakalaureusetöö juhendamise eest. Suured tänud veel Maike Käärikule lämmastiku adsorptsiooni mõõtmise eest, Helle-Mai Piirsoole SEM-EDX analüüsi teostamise eest, Arvo Kikasele XPS analüüsi eest ning Aleksei Treštšalovile mikro-Ramani spektroskoopia mõõtmiste eest.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Kaidi Veske,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose

„Hapniku elektroredutseerumine sahhariididest valmistatud siirdemetalle sisaldavatel lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalidel“,

mille juhendajad on Ave Sarapuu ja Kaido Tammeveski

reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.

2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons litsentsiga CC BY NC ND 3.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.

3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Kaidi Veske

26.05.2021